

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Corrosão de grafite em eletrolisador tipo PEM

Marco A. Oliveira da Silva¹, Marcelo Linardi², Adonis M. Saliba-Silva³

Abstract

Carbon components are normally used in the reactive parts of fuel cells system (PEMFC). This structural material is employed, for instance, as graphite in bipolar plates, where the O₂ e H₂ reactants transfer channels are present. It can be also used as microgranulated carbon powder in the electrodes as catalyst support. Carbon is an efficient electric conductor, having high mechanical and chemical resistance. In PEM type electrolyzer cell (PEMEC), there is an inverted polarization process compared to PEMFC, to promote water electrolysis to produce H₂. Nevertheless, there is a generalized corrosion phenomenon of graphite plates in the anodic region during electrolysis. In this work, the results of graphite plates corrosion and its electrochemical study are presented. This study showed that the use of the graphite became impracticable for PEMEC submitted to high voltage (> 2 V) leading to high material degradation in the anodic region. In this situation, there was structural graphite destruction in the gases channels due to the O₂ evolution, which shows the impossibility of using a high voltage when carbon is used. The electrochemical results of graphite by potentiometry are also analyzed. A chemical reason for the corrosion phenomenon related to the high carbon reactivity during O₂ formation is proposed.

Keywords: eletrolyser PEM, grafite, corrosion, acid electrolysis

Resumo

Componentes de carbono são normalmente utilizado em células a combustível (PEMFC) nas partes reativas do sistema. Este material estrutural é utilizado na forma de grafite como placas bipolares tendo canais de transferência dos reagentes O₂ e H₂ ou como pó

¹ Mestrando - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

² Dr-Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

³ Dr-Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

microgranulado nos eletrodos para suporte de catalisadores. O carbono é um condutor elétrico eficiente, possuindo alta resistência mecânico-química. Na PEMEC, há um processo de polarização invertida comparada à PEMFC, para promover eletrólise da água para produção de H_2 . No entanto, durante a eletrólise, ocorre um fenômeno de corrosão generalizada do grafite nas placas na região anódica. Nesse trabalho, apresentam-se os resultados de corrosão de placas de grafite bem como, o estudo eletroquímico de seu material. Esse estudo mostrou que o uso do grafite se tornou inviável para eletrolisador (PEMEC) sob altos potenciais (> 2 V) induzindo alta degradação do material na região anódica. Nessa situação, houve destruição estrutural do grafite nos canais dos gases devido à evolução de O_2 mostrando que há inviabilidade de utilização de altas voltagens (>2 V) para uma PEMEC utilizando grafite e carbono como materiais estruturais. Os resultados eletroquímicos do grafite por potenciometria foram também analisados. São propostas justificativas para o fenômeno de corrosão relacionado à alta reatividade do carbono durante a formação de O_2 .

Palavras-chave: eletrolisador PEM, grafite, corrosão, eletrólise ácida

Introdução

A tecnologia de células a combustível com eletrólito polimérico do tipo PEM, a PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) é objeto de intensa pesquisa nos últimos anos devido à sua maior eficiência energética em relação às máquinas com combustão de combustíveis fósseis e também por possibilitar o uso de fontes renováveis para geração de seu combustível principal, o hidrogênio. Teoricamente, ao se inverter uma PEMFC, obtém-se um eletrolisador tipo PEM, denominado PEMEC (*Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell*). Já existem pesquisas relevantes sobre células a combustível bifuncionais, denominada URFC (*Unitized Regenerative Fuel Cell*) (1). Essas células fazem tanto o trabalho de uma PEMFC, quanto o de um PEMEC.

Nas células eletrolíticas, o ânodo é a região em que ocorre a oxidação. No caso da eletrólise é a região de evolução do gás oxigênio. Devido à dificuldade de evolução do oxigênio no ânodo, há necessidade de uma camada catalisadora para melhorar o desempenho operacional (2). O sobrepotencial é relativamente alto (aproximadamente $-1,75 V_{RHE}$) em relação ao potencial de equilíbrio ($-1,23 V_{RHE}$), consumindo-se, assim, muita energia elétrica

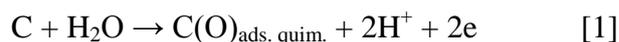
para promover a eletrólise, que simultaneamente gera calor entrópico dentro do equilíbrio termodinâmico do sistema.

Em células a combustível e também em URFC, o carbono é normalmente utilizado como substrato (suporte) para os catalisadores da reação eletroquímica. A camada de carbono suporte para o catalisador fica em contato com a placa de grafite-condutora de eletricidade e do gás, cujo material também é de carbono. O carbono/grafite é comumente utilizado nos eletrodos eletroquímicos, não só pela sua condutividade, mas também pela sua relativa estabilidade eletroquímica (3). Neste meio, sabe-se que tanto a variação do potencial de uma reação eletroquímica, quanto a variação da temperatura afetam diretamente as reações do carbono com o oxigênio (4). O grafite é utilizado em células a combustível não só por suas propriedades físico-químicas, mas por ser um material de baixo custo. No entanto, o grafite é visto como potencial fonte de problemas operacionais, devido a sua corrosão no ânodo (5). O presente trabalho objetiva averiguar a possibilidade do uso de placas de grafite na célula eletrolítica dentro de condições extremas de potencial imposto à produção de hidrogênio, representando situações atípicas de rotina, com variações súbitas de potencial elétrico causados por acidentes e que poderiam comprometer uma PEMEC.

Revisão bibliográfica

Laser e Ariel (6) explicaram por ciclovoltagem que o comportamento redox do carbono é composto por um número de reações que ocorrem consecutivamente quando há alternância de potencial. Em uma primeira varredura anódica, aplicada a um eletrodo não-oxidado, forma-se um produto $[C(O)_{ads. quim}]$ que é reduzido novamente e, então, formando um segundo produto, que precede à evolução de O_2 , ou seja, forma-se um produto reoxidado no ânodo.

1º Primeira varredura anódica:

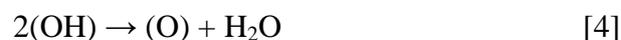


2º Varreduras seguintes alternando entre anódica e catódica:



onde $C(O)_{ads. quim.}$ representa o oxigênio adsorvido. Uma possibilidade de formação do segundo grupo conforme sugere a reação 2, inclui o grupo hidroxila. Esses resultados

sugerem que as reações incluem a adsorção química de oxigênio, a oxidação e a redução de grupos superficiais e a evolução de oxigênio, que pode ocorrer por:



Siroma et al. (7) avaliaram o efeito da mudança de potencial durante a corrosão do carbono. A taxa de corrosão de eletrodos feitos de carbono em uma solução de ácido sulfúrico foi medida pela detecção de CO_2 . Geração de CO também foi detectada, porém insignificante. Durante um potencial fixo, uma alta taxa de corrosão foi observada desde o início até algumas horas, seguida por uma corrosão em estado estacionário. A partir de 1,0 V_{RHE} , houve um crescimento ainda maior da velocidade de corrosão.

Neffe (8) estudou a oxidação anódica do carbono em ácido sulfúrico (H_2SO_4). Houve aumento do potencial em um primeiro estágio em função de aumento da resistência eletroquímica nos eletrodos, explicada pela geração de grupos funcionais de oxigênio e pelo decréscimo da superfície ativa do eletrodo promovido pelo bloqueio de evolução do gás envolvido. As principais responsáveis pelo ataque eletroquímico foram devidas às superfícies irregulares e defeituosas. Em consequência da polarização anódica, uma rede de mosaicos de microfissuras foi formada na superfície do material, promovendo variação na densidade estrutural e comprometendo a condutividade elétrica do material. Passando uma carga elétrica de aproximadamente 8 C/cm^2 através da amostra, formou-se uma camada de produtos de oxidação na superfície. A taxa de formação dessa camada dependeu da densidade da corrente de polarização do eletrodo. A corrosão do material produziu rachaduras e descamação da superfície do eletrodo na forma de flocos finos. Esses produtos de corrosão revelaram propriedades hidrofílicas que provavelmente consistiram de carbono puro, óxido de grafite e carbono não identificado, produtos oxidados e compostos de hidrogênio. Epstein (9) fez um trabalho semelhante com 1 mol/L de H_2SO_4 .

Método Experimental

O conjunto experimental da célula eletrolítica PEM foi feito com uma montagem típica de célula a combustível (figura 1) para que se pudesse ter uma montagem mais próxima de uma célula UFRC (PEMFC+PEMEC). Essa montagem continha uma estrutura de placas de grafite já utilizada em PEMFC, com MEAs (*membrane electrode assembly*) foram confeccionados pelo padrão IPEN já descrito na literatura e patenteados (10-11).

O esquema experimental para uma célula de eletrólise PEMEC foi feito com algumas adaptações a partir de uma PEMFC típica da empresa Electrocell®, como apresentado na figura 1. No sistema, há dois conectores de corrente, dois canais de alimentação, duas camadas catalisadoras e uma membrana de permuta protônica (MEA); umidificadores; controladores de temperatura dos gases e da célula em operação; voltímetro; amperímetro; fonte de alimentação com controladores de corrente e potencial. A preparação do MEA (*membrane electrode assembly*) e dos eletrodos foi confeccionado pelo método IPEN contendo: um cátodo com 1,1 mg/cm² de Nafion e 0,4 mg/cm² de platina; um ânodo com 1,1 mg/cm² de Nafion e 0,4 mg/cm² de platina; uma membrana de Nafion 115.

A temperatura do vapor de água foi de 80 °C. A temperatura da célula de 70 °C. A pressão dos gases foi mantida em 1 atm. Foi realizada uma varredura de ddp com fonte de alimentação de corrente contínua de 0 a -9 V para se obter a densidade de corrente (A/cm²). Realizaram-se três repetições após um período de estabilização, geralmente a partir de 1 h.

Em uma segunda fase experimental, foram feitas uma análise de potenciometria galvanostática e uma análise de ciclovoltagem.

Utilizaram-se amostras de grafite com área superficial de aproximadamente 0,25 cm². A amostragem experimental é apresentada na figura 2. Nesse conjunto experimental, tem-se uma solução eletrolítica de 0,5 mol/L de H₂SO₄, grafite como eletrodo anódico e catódico (contra-eletrodo); eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS); uma célula eletroquímica de quatro entradas; um Potenciostato Autolab PGSTAT30®, interligado ao software de coleta e análise de dados do próprio equipamento; temperatura e pressão ambiente.

A potenciometria galvanostática foi feita em quatro etapas de 1800 s cada, com densidades de corrente fixa de 0,04 A/cm²; 0,4 A/cm²; 0,8 A/cm² e 2 A/cm², respectivamente.

A ciclovoltagem foi feita em 10 ciclos com intervalos de potencial entre -0,7 V_{ECS} a 1,45 V_{ECS}, onde os dados do primeiro, segundo, quinto e décimo foram coletados.

Resultados / Discussão

Inicialmente, foi avaliada a célula no modo PEMFC antes do estudo da célula eletrolítica (PEMEC). Revelou-se que a PEMFC tinha normalidade plena na produção energética se comparada com células semelhantes produzidas pelo método IPEN (11). O desempenho da célula pode ser visto na curva de polarização da figura 3 e comparada com o trabalho anteriormente com confecção de MEA pelo método IPEN. Deste fato, pode-se concluir que a qualidade da célula como PEMFC (produção de energia elétrica) foi considerada adequada.

Os gráficos de potencial vs. densidade de corrente do gráfico da figura 4 mostraram experimentos com potenciais atípicos para eletrólise. Os resultados dos potenciais não apresentaram curvas com espelhamento simétrico ao de uma célula a combustível em relação ao eixo da densidade de corrente. Essa evidência revelou a evolução da degradação do carbono/grafite no ânodo à medida que se repetiram os ensaios. Logo nos primeiros momentos do primeiro ensaio, nota-se que, pelo nível baixo de densidade de corrente desenvolvida, já havia dificuldade de evolução dos gases. Essa situação se manteve durante a realização de toda a sequência de testes. Nota-se que acima de 4000 mV desenvolvia-se uma barreira que não permitiria a evolução da densidade de corrente, mesmo com o aumento do potencial. Essa barreira diminuiu de 150 mA/cm² para 110 mA/cm² no terceiro ensaio. Durante o terceiro ensaio, observou-se na água coletada da região anódica da célula um líquido enegrecido, conforme pode ser visto na figura 5. Aparentemente, a substância era hidrofílica, pois houve pouca precipitação de material em um intervalo de três meses de repouso. Essa situação é semelhante ao material colhido por Neffe e Epstein (8-9) conforme comentado anteriormente. De acordo com os comentários de Laser e Ariel (6), nota-se que a formação de um radical orgânico de solubilidade, como um álcool, pode ter ocorrido. Não se conseguiu fazer uma análise química desse material, pois a quantidade coletada não atingiu a quantidade mínima para análise química do composto.

Como se pode ver nas figuras 6 (região catódica) e 7 (região anódica), a região anódica sofreu uma corrosão intensa. Ela é visível macroscopicamente na figura 7, revelando fissuras com padrões de espaçamentos semelhantes. Aparentemente, tal situação revela ataques preferenciais em áreas de tensão residual, provavelmente causados pelas tensões geradas durante a usinagem do grafite na confecção dos canais de distribuição de gases. Vê-se também que há um levantamento de películas, mostrando uma descamação que evolui em

função da estrutura lamelar do grafite. Os planos cristalinos do grafite se arranjam em planos paralelos dentro de uma estrutura hexagonal que são atraídos por forças fracas de Van der Waals. Essa característica estrutural do grafite confere um deslizamento interplanar desse material, dando sua característica típica de um bom lubrificante. No caso de corrosão, a região interplanar parece revelar pontos quimicamente ativos para ocorrência de oxidação do material, tornando-se ponto frágil para descamação.

Por outro lado, a região catódica (figura 6) não sofreu qualquer comprometimento durante os ensaios. Esse fato revela também que o eletrodo catódico não se danifica durante a evolução de gás hidrogênio.

Com a realização da segunda fase experimental, buscou-se entender, por meio de ensaios eletroquímicos, as regiões de potencial em que o grafite se torna vulnerável ao ataque do oxigênio em uma solução ácida. Os gráficos da figura 8 mostram o potencial em função do tempo até 1800 s. Para melhor elucidar os dados, foi feito um corte no intervalo, entre 1000 s e 1100 s. Esse corte é mostrado na figura 9. Nessas figuras, os gráficos mostram quatro densidades fixas de corrente de $0,04 \text{ A/cm}^2$; $0,4 \text{ A/cm}^2$; $0,8 \text{ A/cm}^2$ e 2 A/cm^2 que respectivamente refletem os níveis aproximados de potencial de $2,0 V_{ECS}$; $2,9 V_{ECS}$; $3,5 V_{ECS}$ e $5,3 V_{ECS}$ em relação o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Foi possível verificar durante a eletrólise na solução de ácido sulfúrico, que quanto maior o nível da corrente, maior a oscilação do potencial. Como se pode ver no gráfico da figura 8, o primeiro nível de aproximadamente $2 V_{ECS}$, mostra uma perturbação bem reduzida em relação aos demais níveis de potencial como mostrada na figura 9. A amplitude das oscilações aumentou com o aumento dos níveis de densidades de corrente. Em relação ao último nível, com densidade de corrente de aproximadamente $5,3 V_{ECS}$, o gráfico mostra uma amplitude de oscilação de $0,6 \text{ V}$, caracterizando uma forte corrosão.

Sugere-se, assim, que o modelo químico de destruição da camada de grafite seja conforme sugerido por Laser e Ariel (6), que se baseia na migração de regiões catódicas para anódicas e vice-versa. No caso experimental, apresentado na figura 9, pode-se notar com clareza que o gráfico para $5,3 V_{ECS}$ mostra uma oscilação considerável, podendo-se desenvolver microregiões temporárias catódicas e anódicas e, assim, possibilitar a evolução do oxigênio conforme as reações 1 a 5 ocorrendo durante a eletrólise e, assim, promovendo a destruição da camada de grafite.

Conclusões

Ao analisar a eletrólise em células PEMEC, em condições anormais de acidentes, com diferenças de potencial atípicos (de -2 V até -9 V), notou-se que houve uma degradação evolutiva dos componentes com grafite e carbono. Constatou-se nas curvas de polarização durante eletrólise, que houve o surgimento de uma barreira de densidade de corrente que decresceu do primeiro ensaio ($\sim 150 \text{ mA/cm}^2$) para o último ensaio ($\sim 110 \text{ mA/cm}^2$) revelando um alto decréscimo da condutividade do grafite por formação de uma película oxidada.

Analisando-se o desgaste do grafite em ensaios de potenciometria galvanostática, notou-se que, com baixa densidade de corrente praticamente não se corroía a região anódica. Mas com o aumento da densidade de corrente até 2 A/cm^2 ocorreu uma forte desestabilização química na região anódica. Durante o processo corrosivo por oxidação do grafite, sugeriu-se que a degradação do grafite na área anódica da PEMEC era promovida por diferenças de potencial em microregiões polarizadas com rápida alternância de sinal, conforme o modelo proposto por Laser e Ariel baseado em ciclovoltagem (6).

Referências bibliográficas

- (1) YIM, S. D.; PARK G. G.; SOHN Y. J.; et al. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 12, p. 1345 – 1350, Sep. 2005.
- (2) LIRONG, M. A.; SUI, S.; ZHAI, Y. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 678 – 684, Jan. 2009.
- (3) CHUNG, D. D. L. Review Graphite. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 8, p. 1475 – 1489, Apr. 2002.
- (4) OTTERBEIN, M.; BONNETAIN, L. Reaction du carbone avec l'oxygene atomique. **Carbon**, v. 7, p. 539 – 554. 1969.
- (5) PANZER, R. E.; ELVING, P. J. Nature of the surface compounds and reactions observed on graphite electrodes. **Electrochimia Acta**, v. 20, n. 9, p. 635 – 647. 1975.
- (6) LASER, D.; ARIEL, M. The anodic behavior of glassy carbon in acid solution: a spectroelectrochemical study. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.52, p. 291 – 303. 1974
- (7) SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; IOROI, T.; YAMAZAKI, S.; SENOH, H.; YASUDA, K.; TANIMOTO, K. Electrochemical corrosion of carbon materials in an aqueous acid solution. **Electrochemistry**, v. 75, n. 2, p. 258 – 260, Feb. 2007.
- (8) NEFFE, S. Electrochemical corrosion of glasslike carbon in sulfuric acid solution. **Carbon**, v. 26, n. 5, p. 687 – 692. 1988.
- (9) EPSTEIN, B. D.; DALLE-MOLLE, E.; MATTSON, J. S. Electrochemical investigations of surface functional groups on isotropic pyrolytic carbon. **Carbon**, v. 9, p. 609 – 615. 1971
- (10) BALDO, W. R. **Desenvolvimento de um método de preparação de conjuntos eletrodo – membrana – eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de**

prótons (PEMFC). 2003. 71p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

(11) SANTOS, A. R.; CARMO, M.; OLIVEIRA-NETO, A.; SPINACÉ, E. V.; POÇO, J. G. R.; ROTH, C.; FUESS, H.; LINARDI, M. Electrochemical and impedance spectroscopy studies in H₂/O₂ and methanol/O₂ proton exchange membrane fuel cells. *Ionics*, v. 14, p. 43-51. 2008.

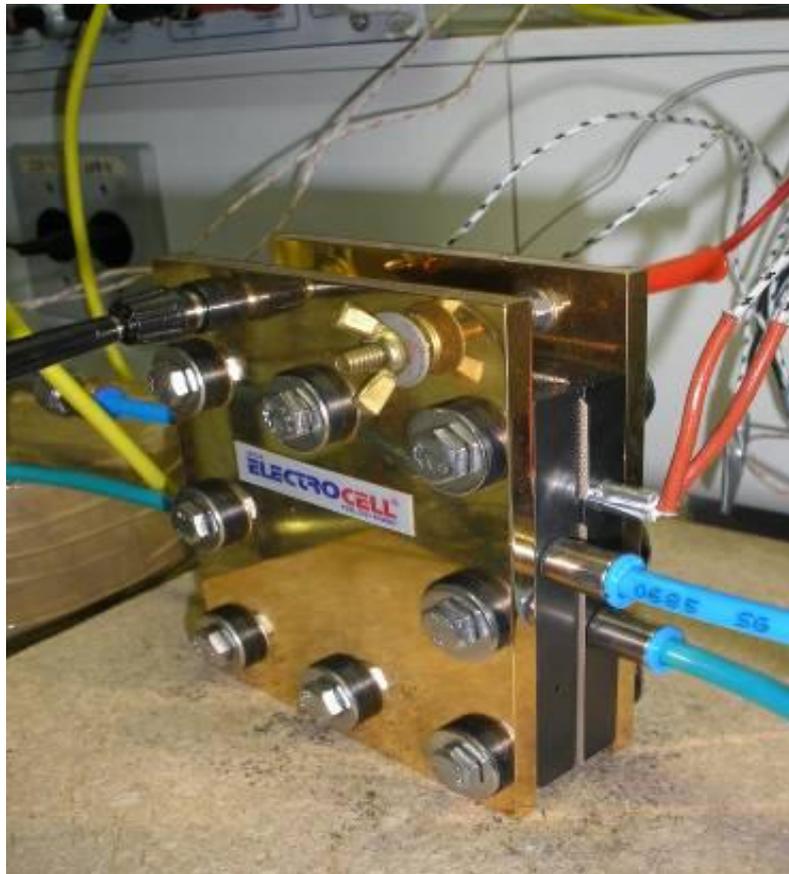


Figura 1 - Arranjo experimental para eletrólise PEMEC em uma célula a combustível funcionando como URFC (energia elétrica + eletrólise)

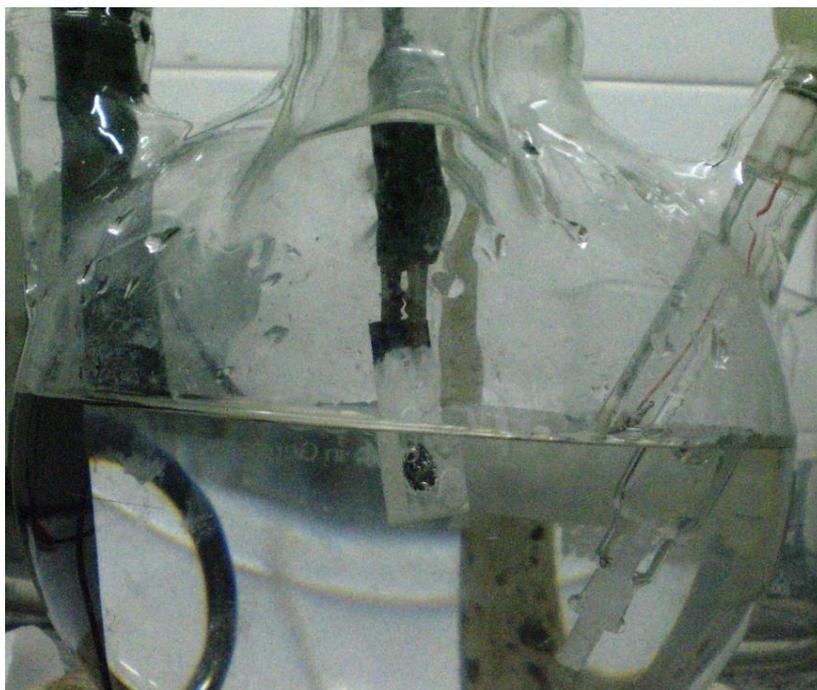


Figura 2 - Célula eletrolítica conectada ao potenciostato

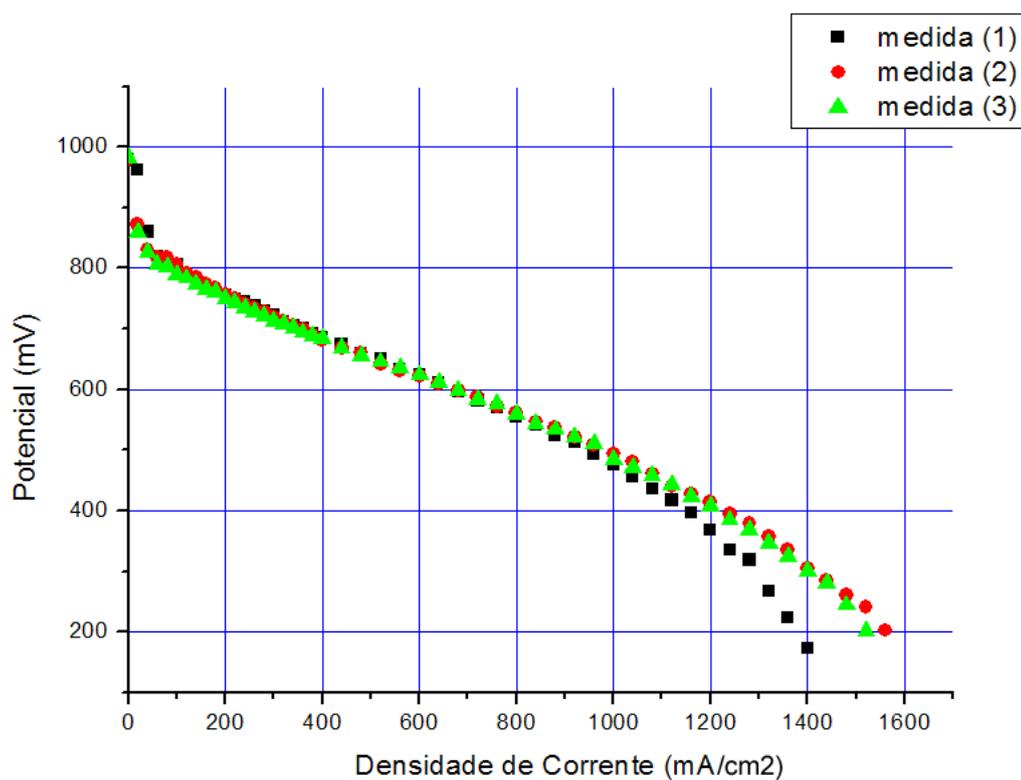


Figura 3 – Curva potenciostática da célula a combustível realizada com célula de carga

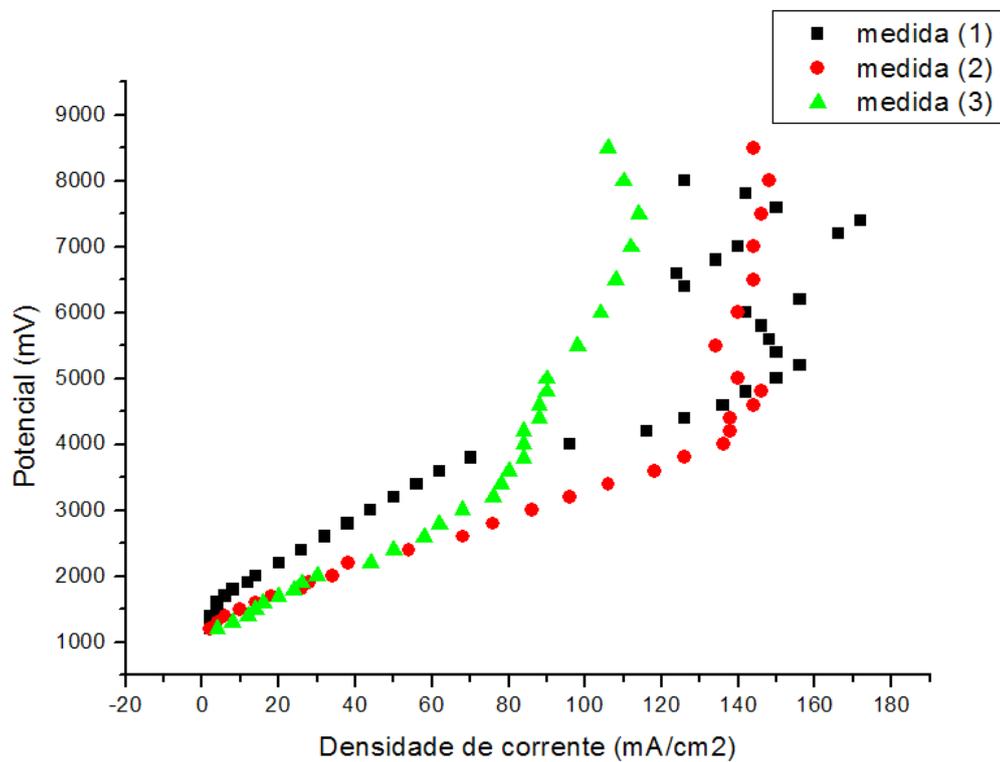


Figura 4 – Polarização atípica imposta à célula de eletrólise a membrana por diferença de potencial utilizando-se uma fonte de alimentação de corrente contínua.



Figura 5 – Substância dissolvida em água obtida após eletrólise da água a partir da corrosão do eletrodo anódico de grafite

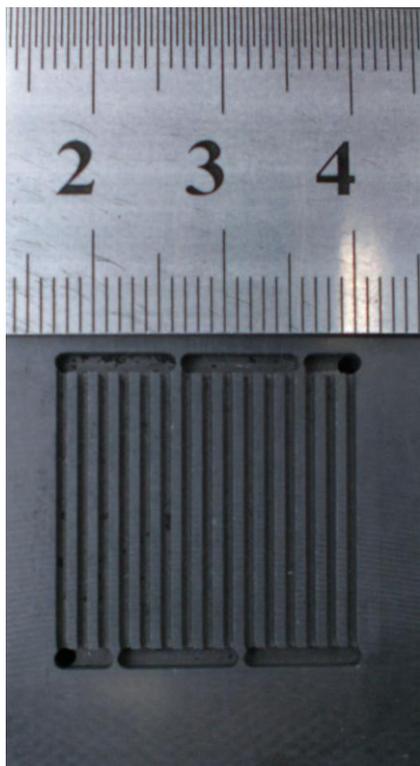


Figura 6 - Placa de grafite – região catódica



Figura 7 - Placa de grafite – região anódica

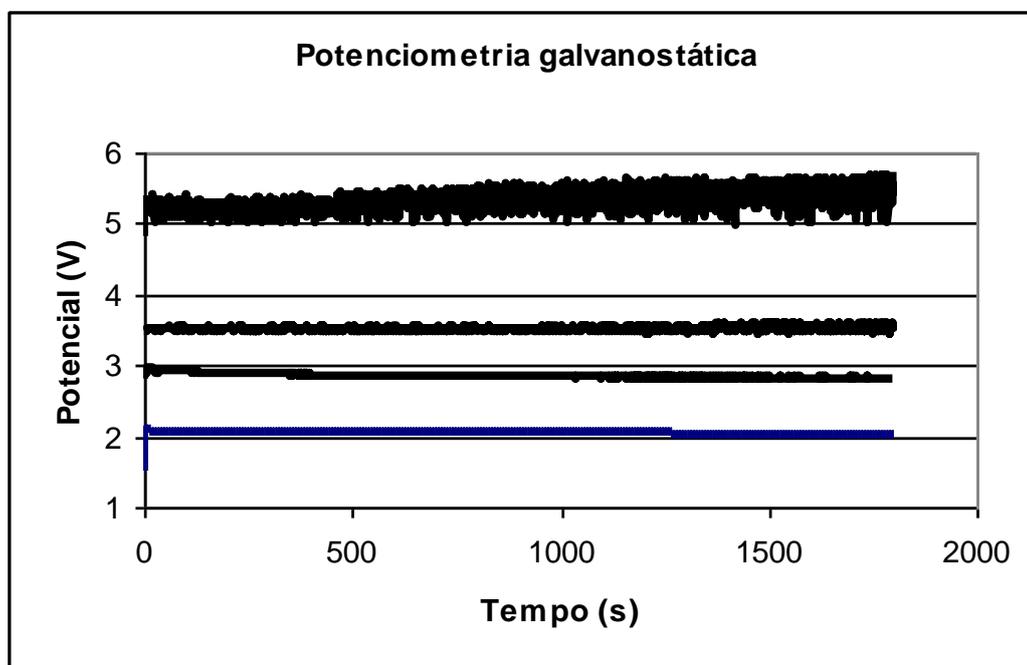


Figura 8 - Potenciometria galvanostática para $0,04 \text{ A/cm}^2$; $0,4 \text{ A/cm}^2$; $0,8 \text{ A/cm}^2$ e 2 A/cm^2 utilizando eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

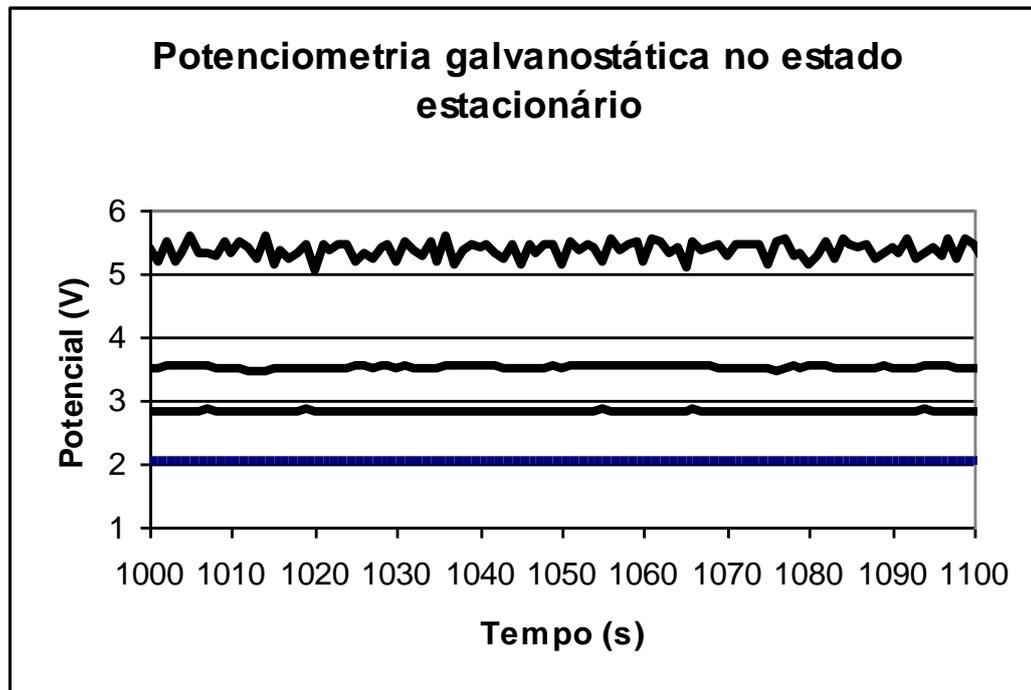


Figura 9 - Potenciometria galvanostática para $0,04 \text{ A/cm}^2$; $0,4 \text{ A/cm}^2$; $0,8 \text{ A/cm}^2$ e 2 A/cm^2 no estado estacionário, utilizando eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS)